

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003268457
PUBLICATION DATE : 25-09-03

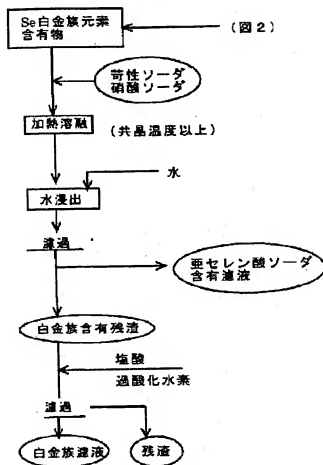
APPLICATION DATE : 15-03-02
APPLICATION NUMBER : 2002072848

APPLICANT : MITSUBISHI MATERIALS CORP;

INVENTOR : SATO KAZUSUKE;

INT.CL. : C22B 3/04 C22B 7/00

TITLE : METHOD FOR DISSOLVING
SUBSTANCE CONTAINING SELENIUM
AND PLATINUM GROUP ELEMENT



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dissolution method for effectively separating platinum group elements from selenium.

SOLUTION: The method for dissolving the substance containing selenium and the platinum group elements comprises adding a flux consisting of a mixture of caustic soda and sodium nitrate to the substance containing selenium and the platinum group elements, heating it to an eutectic temperature of the flux or higher to melt it, leaching the melt in water to separate it into a liquid containing sodium selenite and a solid residue containing the platinum group elements. Then, the method nearly completely dissolves selenide of the platinum group elements, which has not been dissolved with a conventional wet process, and controls formation of hexavalent selenium to a low level, which has been a problem in a dry process.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-268457
(P2003-268457A)

(43) 公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)

(51) Int.Cl.⁷C 2 2 B 3/04
7/00

識別記号

F I

C 2 2 B 7/00
3/00

テームコード (参考)

F 4 K 0 0 1
A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-72848 (P2002-72848)

(22) 出願日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社
東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 岡田 智

埼玉県さいたま市北袋町1丁目279番地
三菱マテリアル株式会社総合研究所大宮研
究センター内

(74) 代理人 100088719

弁理士 千葉 博史

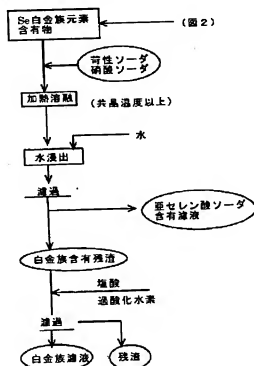
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セレン白金族元素含有物の溶解処理方法

(57) 【要約】

【課題】 セレンと白金族元素を効果的に分離する溶解方法を提供する。

【解決手段】 セレン白金族元素含有物に苛性ソーダと硝酸ソーダの混合物からなるフラックスを添加し、該フラックスの共晶温度以上に加熱して溶融し、この溶融物を水浸出して固液分離し、亜セレン酸ソーダを含む液分と白金族元素を含む残渣とに分離すること特徴とするセレン白金族元素含有物の溶解処理方法であり、従来の工業的湿式プロセスでは溶解不可能であった白金族セレン化合物をほぼ完全に溶解でき、かつ乾式法で問題となっていた6価セレンの生成も低く抑えることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セレン白金族元素含有物に苛性ソーダと硝酸ソーダの混合物からなるフラックスを添加し、該フラックスの共晶温度以上に加熱して溶融し、この溶融物を水浸出して固液分離し、亜セレン酸ソーダを含む液分と白金族元素を含む残渣とに分離することを特徴とするセレン白金族元素含有物の溶解処理方法。

【請求項2】 苛性ソーダと硝酸ソーダのモル比が75:25～85:15である混合物をフラックスとして用いる請求項1の溶解処理方法。

【請求項3】 白金族元素を含有する水浸出残渣に、過酸化水素と共に塩酸を添加して白金族元素を溶解する請求項1または2の溶解処理方法。

【請求項4】 セレン白金族元素含有物が脱銅製錬スライムの塩酸浸出液から溶媒抽出によって金を分離した抽出残渣の処理率である請求項1、2または3の溶解処理方法。

【請求項5】 脱銅製錬スライムを塩酸および過酸化水素によってスラリーにし、これを濾過して主に銀を含む浸出液と、金、白金族元素およびセレン、テルルを含む浸出液とに分離し、次に、この浸出液の液性を調整した後に溶媒抽出によって浸出液から金を分離する一方、抽出残渣に二酸化イオウを添加してセレンとテルルを順に還元して沈澱分離した後に、白金族元素とセレンを含む沈澱物を加熱して濃縮すると共にセレンを蒸留分離し、この蒸留残渣に苛性ソーダと硝酸ソーダの混合物からなるフラックスを添加して加熱溶融し、この溶融物を水浸出して固液分離し、亜セレン酸ソーダを含む液分と白金族元素を含む残渣とに分離することを特徴とするセレン白金族元素含有物の溶解処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セレンと白金族元素を含む滓などからセレンを効率良く浸出して白金族元素と分離することができる溶解処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 白金族元素は、銀製錬工程からなる銀アノードスライムや、このスライムに硝酸を加えて金以外の成分を浸出した後に還元して得たスライムなどを原料として回収されている。従来、これらのスライムを溶解するには、王水による溶解、または塩酸と過酸化水素による溶解、または塩酸と塩素ガス吹込みによる溶解が利用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 白金族元素と共に大量のセレンが共存していると、これを還元によって沈澱すると白金族のセレン化合物が形成される場合が多い。この白金族セレン化合物は従来から使用している王水溶解や塩酸および過酸化水素では溶解し難く、特に過酸化水素を使用した場合にはセレン化合物の表面で過酸化水素が分

解するため酸化剤としての効果を發揮しない。このため従来の溶解法ではセレン化合物を完全に溶解するのは困難であった。一方、焙焼によってセレンを酸化セレンの形で気化させて原料から除去する方法では、セレンが6価になる割合が高く、その後の排水処理工程での負荷が大

きい。

【0004】 本発明はセレンが共存する白金族元素含有物を溶解する方法について、従来の上記問題を解決したものであり、セレンを効率良く浸出して白金族元素と分離することができる溶解処理方法を提供する。

【0005】

【課題を解決する手段】 すなわち、本発明によれば以下の溶解処理方法が提供される。

(1) セレン白金族元素含有物に苛性ソーダと硝酸ソーダの混合物からなるフラックスを添加し、該フラックスの共晶温度以上に加熱して溶融し、この溶融物を水浸出して固液分離し、亜セレン酸ソーダを含む液分と白金族元素を含む残渣とに分離することを特徴とするセレン白金族元素含有物の溶解処理方法。

(2) 苛性ソーダと硝酸ソーダのモル比が75:25～85:15である混合物をフラックスとして用いる上記(1)の溶解処理方法。

(3) 白金族元素を含有する水浸出残渣に、過酸化水素と共に塩酸を添加して白金族元素を溶解する上記(1)または(2)の溶解処理方法。

(4) セレン白金族元素含有物が脱銅製錬スライムの塩酸浸出液から溶媒抽出によって金を分離した抽出残渣の処理率である上記(1)、(2)または(3)の溶解処理方法。

(5) 脱銅製錬スライムを塩酸および過酸化水素によってスラリーにし、これを濾過して主に銀を含む浸出液と、金、白金族元素およびセレン、テルルを含む浸出液とに分離し、次に、この浸出液の液性を調整した後に溶媒抽出によって浸出液から金を分離する一方、抽出残渣に二酸化イオウを添加してセレンとテルルを順に還元して沈澱分離した後に、白金族元素とセレンを含む沈澱物を加熱して濃縮すると共にセレンを蒸留分離し、この蒸留残渣に苛性ソーダと硝酸ソーダの混合物からなるフラックスを添加して加熱溶融し、この溶融物を水浸出して固液分離し、亜セレン酸ソーダを含む液分と白金族元素を含む残渣とに分離することを特徴とするセレン白金族元素含有物の溶解処理方法。

【0006】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を実施例と共に具体的に説明する。本発明の溶解処理方法の概略を図1に示す。図示するように本発明の溶解処理方法は、セレン白金族元素含有物に苛性ソーダと硝酸ソーダの混合物からなるフラックスを添加し、該フラックスの共晶温度以上に加熱して溶融し、この溶融物を水浸出して固液分離し、亜セレン酸ソーダを含む液分と白金族元素を含む残渣とに分離することを特徴とするセレン白金族元素含有

物の溶解処理方法である。

【0007】セレン白金族元素含有物として、例えば、脱銅製錬スライムの塩酸浸出液から溶媒抽出によって金を分離した抽出残液の処理液が用いられる。この脱銅製錬スライムには金、銀、白金族元素、セレン、テルル等の有価金属が多量に含まれている。この処理方法の一例を図2に示す。図示するように、上記脱銅スライムを塩酸および過酸化水素によってスラリーにし、これを濾過して主に銀を含む浸出液と、金、白金族元素およびセレン、テルルを含む浸出液とに分離する。次に、この浸出液の液性を調整した後に溶媒抽出によって浸出液から金を分離する。一方、抽出残液には白金族元素、セレン、テルルが残留している。そこで、この抽出残液に二酸化イオウを添加してセレンとテルルを順に還元して沈澱分離する。因みに、テルルはセレンより還元電位が低く、セレンが沈澱した後にテルルが沈澱するので、両者を分離することができる。この還元により白金族元素はセレンと共に沈澱するので、白金族元素とセレンを含む沈澱物を加熱して濃縮すると共にセレンを蒸留分離する。セレンを蒸留分離した後の残渣には白金族元素と未蒸留のセレンが含まれている。

【0008】上記蒸留残渣などのセレン白金族元素含有物に苛性ソーダ(NaOH)と硝酸ソーダ(NaNO₃)の混合物からなるフラックスを添加し、これをフラックスの共晶温度以上に加熱して溶融する。この加熱溶融によってセレンは主に4価になり、亜セレン酸ソーダ(Na₂SeO₃)を生じて溶解する。苛性ソーダと硝酸ソーダの混合物をフラックスとして使用するの、苛性ソーダを単独に用いると雰囲気からの酸素の供給が不十分となってセレン化ナトリウム(Na₂Se)が生成し、これは水浸出時にセレンが

30
40
50
メタルに転化して析出するために白金族とセレンを物理的に分離することができなくなる。また、硝酸ソーダを単独に用いると酸化力が強くなり過ぎ、6価のセレンになる割合が高くなるので好ましくない。
【0009】溶融温度を下げるため、フラックスの組成は共晶組成近傍が好ましい。具体的には、苛性ソーダ：硝酸ソーダ＝7.5：2.5～8.5：1.5（モル比）であるものが良い。また、加熱温度はフラックスの共晶温度（258℃）以上であり、フラックスが十分な流動性を有してセレン化物を浸出する必要があるため、加熱温度は350℃～450℃が望ましい。なお、硝酸ソーダ(NaNO₃)はこの温度範囲内では酸素を発生し、NO_xは発生し難いが、この温度範囲より高いとNO_xが発生する割合が高くなり、かつ酸化力が強くなるため6価のセレンになる割合が大きくなる。

【0010】セレン白金族元素含有物に上記フラックスを添加して加熱溶融した後に、この溶融物を水浸出して固液分離する。亜セレン酸ソーダは水に溶解し、白金族元素は渣物に残るので、上記溶融物を水浸出して濾過することにより、亜セレン酸ソーダを含む濾液と白金族元

素を含む残渣とに分離することができる。この濾液には白金族元素が実質的に含まれておらず、セレンと白金族元素の分離性が良い。一方、残渣に含まれる白金族元素はこの残渣に過酸化水素等の酸化剤と共に塩酸を加えることによって溶出する。これを濾過して白金族元素を含む濾液を回収することができる。

【0011】

【実施例および比較例】【実施例1】セレン化パラジウムを主成分とする白金族含有物20gを原料とし、これに苛性ソーダ21.7gと硝酸ソーダ11.5gを混合し、400℃で2時間加熱して溶融物とした。この溶融物を冷却した後、水500mlを入れて1時間攪拌した後には濾過した。この濾液には上記原料中のセレンの97.4wt%が浸出された。また、この濾液には白金およびパラジウムは検出されなかった。さらに、濾液中の6価セレンは1.0wt%以下であった。一方、濾液を3規定濃度の塩酸でリバルブし、過酸化水素で酸化して溶解した。この結果、溶解液中にパラジウム9.5wt%および白金9.9wt%以上が浸出された。

【0012】

【実施例2】苛性ソーダ20.3gと硝酸ソーダ14.4gを用いた他は実施例1と同様にして、セレン化パラジウムを主成分とする白金族含有物20gを加熱溶融し、この溶融物を水浸出して濾過した。この濾液中のセレンの浸出率は98.2wt%であった。濾液には白金およびパラジウムは検出されなかった。また、濾液中の6価セレンの割合は1.0wt%以下であった。一方、濾液を3規定濃度の塩酸でリバルブし、過酸化水素で酸化して溶解したところ、溶解液中のパラジウムの浸出率は9.5wt%、白金の浸出率は9.9wt%以上であった。

【0013】

【実施例3】苛性ソーダ23.0gと硝酸ソーダ8.6gを用いた他は実施例1と同様にしてセレン化パラジウムを主成分とする白金族含有物20gを加熱溶融し、この溶融物を水浸出して濾過した。この濾液中のセレンの浸出率は97.2wt%であった。濾液には白金およびパラジウムは検出されなかった。また濾液中の6価セレンの割合は1.0wt%以下であった。一方、濾液を3規定濃度の塩酸でリバルブし、過酸化水素で酸化して溶解したところ、溶解液中のパラジウムの浸出率は9.5wt%であり、白金の浸出率は9.9wt%以上であった。

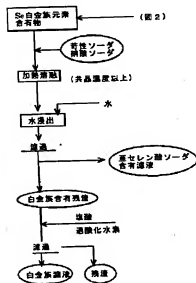
【0014】

【実施例4】脱銅電解スライム5kgを塩酸5Lおよび水2Lでリバルブした後、過酸化水素を徐々に添加し、液温を70℃に維持して酸化浸出した。冷却後、塩化物浸出液を濾別し、濾液の酸濃度を調整して、ジブチルカルビトール1.5Lと接触させて金をジブチルカルビトールに抽出した。抽出後液中の成分濃度は金3.0mg/L、セレン5.8.9g/L、白金1.5mg/L、パラジウム17.2mg/Lであった。この液に亜硫酸ガスを吹き込み、液温80℃でセレンを還元し、冷却後、濾別した。

このセレン滓90.1gを大気中、750℃でセレンを蒸留除去し、蒸留残6.9gを回収したところ、その品位はパラジウム45.2wt%、白金4.2wt%、金15.3wt%、セレン3.9wt%であった。この蒸留残に苛性ソーダ5.7gと硝酸ソーダ3.0gを加え、その他は実施例1と同様にして加熱溶解し、この溶解物を水抽出して濾過した。この濾液中のセレンの浸出率は98.4wt%であった。濾液には白金およびパラジウムは検出されなかった。また濾液中の6価セレンの割合は10%以下であった。一方、濾液を3規定濃度の塩酸でリプルし、過酸化水素で酸化して溶解したところ、溶解液中のパラジウムの浸出率は95wt%、白金の浸出率は99wt%以上であった。

【0015】 〔比較例1〕苛性ソーダと硝酸ソーダの混合物に代えて、苛性ソーダを単独に2.7gを用いた他は実施例1と同様に、セレン化バリウムを主成分とする白金族化合物を加熱溶解し、この溶解物を水浸出して濾過した。この濾液中のセレンの浸出率は33.6%であり、実施例1に比べて大幅に低かった。濾液には白金およびバリウムは検出されなかった。また、濾液中の6価セレンは10wt%以下であった。一方、濾渣を3規定濃度の塩酸でリアルブル、過酸化水素で酸化して溶解し、この溶液中のバリウムの浸出率は49.5wt%

【图1】



%, 白金の浸出率は 99wt% 以上であった。

【0016】〔比較例2〕苛性ソーダと酢酸ソーダの混合物に代り、酢酸ソーダを単独として5.7 gを用いたのは実施例1と同様にして、セレン化バリウムを主成分とする白金族含有物を加熱溶融し、この溶融物を水浸出して濾過した。この濾液中のセレンの浸出率は8.5 wt%であった。濾液には白金およびバリウムは検出されなかった。一方、濾液中の6価セレンは2.5 wt%であった。実施例1より大幅に多かった。また、濾液を3規定濃度の塩酸でリプレシ、過酸化水素で酸化して溶解したところ、溶解液中のバリウム上の浸出率は9.5 wt%、白金の浸出率は9.9 wt%以上であった。

【0017】

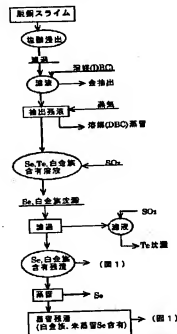
【発明の効果】本発明の処理方法によれば、従来、工業的湿式プロセスでは溶解不可能であった白金族セレン化合物をほぼ完全に溶解でき、かつ乾式法で問題となっていた6価セレンの生成も低く抑えられる。また、溶解物からセレンを溶解するには水だけで十分であり、処理コストを低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の溶解処理方法の概略を示す工程図。

【図2】脱銅スライムの処理から本発明の処理方法に至る概略を示す工程図。

【例2】



フロントページの続き

(72)発明者 石渡 正治
埼玉県さいたま市北袋町1丁目279番地
三菱マテリアル株式会社総合研究所大宮研
究センター内

(72)発明者 佐藤 一祐
埼玉県さいたま市北袋町1丁目279番地
三菱マテリアル株式会社総合研究所大宮研
究センター内

Fターム(参考) 4K001 AA22 AA41 BA12 BA24 DA01
DB07 DB38 KA13